

<p>92-143396/18 A14 D25 (A97)  NLNSA  90.08.28 90FR-010729 (92.03.06) C11D 17/00  Dishwashing detergent powder in sachet - of water-soluble polyvinyl alcohol, in metered amounts  C92-066479  Addnl. Data: LENIGEN N C</p>	<p>NLNS-90-88-28  *FR 2666349-A  A(4-F4, 10-E9B, 12-P6C, 12-S6) D(11-A4B, 11-A72, 11-B19, 11-D3A, 11-D2, 11-D3)  A 0291</p>
<p>Dish washing detergent in water-soluble sachet-dose comprises:  (1) a sachet in a water-soluble (at 20°C) film of PVA contg. at least PVA chosen from:  (a) a PVA obtd. by partial hydrolysis of PVAc, with units of formula (I) and (II):</p> $\begin{array}{ccc} \text{---[CH}_2\text{---CH---]}_x & & \text{---[CH}_2\text{---CH---]}_y \\   & &   \\ \text{OH} & & \text{O---C---CH}_3 \\ & &    \\ & & \text{O} \end{array}$ <p>(I) (II)</p> <p>of mol. wt. 5,000-100,000 (10,000-25,000) and degree of hydrolysis x/y expressed in mole % of 80-92%, this polymer being opt. partly crosslinked;  (b) a vinyl alcohol/acrylic acid copolymer with units of</p>	<p>formula:</p> $\begin{array}{ccc} \text{---[CH}_2\text{---CH---]}_m & & \text{---[CH}_2\text{---CH---]}_n \\   & &   \\ \text{OH} & & \text{COOX} \end{array}$ <p>of mol.wt. 5,000-100,000 (10,000 - 25,000) where X = H, Na, K, NH<sub>4</sub> or alkanolamine of 1-6C, and the ratio m/m+n expressed in mole % is 30-95%, this copolymer being opt. partly crosslinked;  (2) a powder detergent compsn. comprising:-  (a) a partly hydrated alkali metal silicate with water content of 10-40 (15-25) wt.%;  (b) a nonionic surfactant detergent;  (c) a chlorinating agent; and opt.  (d) an auxiliary agent.</p> <p><b>ADVANTAGE</b>  Known detergents are usually in the form of powders, gels or liquids and are dispensed in bulk which can lead to wastage and can also cause irritation of the skin and respiratory system. The present invention overcomes these</p> <p>FR2666349-A+</p>

drawbacks.

#### PREFERRED

The PVA film is 10-80 (20-60) µm thick and also contains a water-soluble adjuvant, pref. a plasticiser, esp. a polyol, partic. glycerol or a polyethylene glycol of mol.wt. 100-500. The film also contains 1-20 wt.% of a sulphonated hydro-tropic agent from Na, K, NH<sub>4</sub> or alkanolamine toluene-, cumene- and xylene-sulphonates.

The chlorinating agent is a dichloroisocyanurate (DCI) or a chlorinated trisodium phosphate.

The detergent powder contains 2-20 (3-10) wt.% of Na metasilicate contg. 10-40 (15-25) wt.% water and used together with Na tripolyphosphate (TPP) opt. in presence of NaCO<sub>3</sub>.

#### EXAMPLE

The detergent powder comprised 40% Na TPP, 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 2% Na DCI, 1% Pluronic L 62 (RTM), 52% partly hydrated Na metasilicate (Simet GA 5, RTM). The powder was put in amt. of 22g into PVA films contg. 9 mole% PVAc to form sachets of size 3.8 x 3.8 x 1.5 cm. (15pp950PADwgNc0/0).

FR2666349-A

D 10

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : 2 666 349  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 90 10729

⑤1 Int Cl<sup>1</sup> : C 11 D 17/00; B 65 D 30/02, 65/46; C 08 F 16/06,  
20/06

⑫

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 28.08.90.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 06.03.92 Bulletin 92/10.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : Se reporter à la fin du présent fascicule.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : NLN (S.A.) Société anonyme — FR.

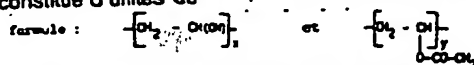
⑦2 Inventeur(s) : Le Nigen Norbert Claude.

⑦3 Titulaire(s) :

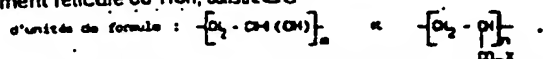
⑦4 Mandataire : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Détergent en sachet-dose pour le nettoyage de la vaisselle.

⑤7 L'invention concerne un détergent pour le lavage de la  
vaisselle en sachet-dose soluble dans l'eau, comprenant  
1) un sachet en film hydrosoluble à base d'alcool polyvinyli-  
que contenant au moins 30 % en mole d'alcool polyvinyli-  
que choisi parmi a) les films hydrosolubles à base d'alcool  
polyvinylique essentiellement composés d'un polymère  
d'alcool polyvinylique, partiellement réticulé ou non, obtenu  
à partir de l'hydrolyse partielle de l'acétate de polyvinyle,  
constitué d'unités de



de poids moléculaire compris entre 5 000 et 100 000, et  
dont le taux d'hydrolyse  $x/x + y$  en % molaire est de 80 % à  
92 %; b) les films hydrosolubles à base d'alcool polyvinyli-  
que essentiellement composés d'un copolymère hydrosol-  
uble d'alcool polyvinylique et d'acide acrylique, partielle-  
ment réticulé ou non, constitué



de poids moléculaire compris entre 5 000 et 100 000, où X  
= H, Na, K, NH<sub>4</sub> ou une alcalamine en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> et où le rap-  
port  $m/m + n$  en % molaire est de 30 % à 95 %; 2) une  
composition détergente comportant a) un métabisulfate de  
métal alcalin partiellement hydraté dont la teneur en eau  
est comprise entre 10 et 40 % en poids; b) un agent tensio-

actif détergent non ionique; c) un agent chlorant et d) éven-  
tuellement des agents auxiliaires de détergence.

FR 2 666 349 - A1



La présente invention concerne le domaine du nettoyage de la vaisselle et plus particulièrement un détergent pour la vaisselle en sachet-dose soluble dans l'eau.

05 Les détergents pour le nettoyage de la vaisselle se présentent généralement sous la forme de poudres, de gels ou de liquides.

La manipulation de ceux-ci peut présenter des inconvénients qui sont notamment :

10 1) l'irritation de la peau ou des voies respiratoires liée à la forte alcalinité de ces produits, respectivement par contact avec la peau ou inhalation des poussières lorsque les détergents sont sous forme de poudres ;

2) le mottage du détergent dans le cas où celui-ci est exposé à une trop grande humidité.

15 D'autre part, l'utilisation de détergents en vrac, c'est-à-dire de détergents qui ne sont pas présentés sous la forme de doses unitaires, entraîne un certain gaspillage, les ménagères ayant très souvent tendance à augmenter les doses préconisées par le fabricant, considérant à tort que l'effet recherché en sera d'autant amélioré.

20 La présente invention concerne une nouvelle présentation des détergents pour la vaisselle qui pallie les inconvénients ci-dessus, rend plus attrayant le produit détergent, et de plus, assure une plus grande sécurité vis-à-vis des enfants.

25 Selon l'invention, le détergent pour la vaisselle sous forme de poudre est emballé dans un sachet soluble dans l'eau, ledit sachet étant à base d'alcool polyvinylique.

30 On a déjà proposé d'emballer les détergents à l'intérieur de sachets constitués d'un film protecteur à base d'un composé organique ionique polyhydroxylé et soluble dans l'eau. A cet effet, on peut se référer notamment au brevet CA 510.555.

35 Les brevets US 3.198.740 et US 4.626.372 décrivent l'un un sachet constitué d'un film d'alcool polyvinylique rempli d'un détergent contenant du tripolyphosphate de sodium (US 3.198.740) et l'autre, des films d'alcools polyvinyliques solubles dans des

solutions de borates (US 4.626.372) c'est-à-dire adaptés pour emballer les compositions détergentes contenant du perborate comme agent de blanchiment.

05 Toutefois, certains films d'alcool polyvinylique sont sensibles à l'action des agents chlorants, normalement présents dans les compositions détergentes pour lave-vaisselle, qui tendent à l'insolubiliser.

10 Dans les cycles de lavage en lave-vaisselle, on peut ainsi retrouver, notamment à basse température (50°C), des dépôts de films insolubles dans le filtre de la machine, lesquels peuvent affecter le bon fonctionnement de celle-ci.

Par ailleurs, on peut occasionnellement trouver de légers résidus de films insolubles sur certains articles de vaisselle.

15 On a maintenant trouvé un film hydrosoluble contenant au moins 30 % en mole d'alcool polyvinylique parfaitement adapté aux compositions détergentes en poudre pour le lavage de la vaisselle.

20 On a en effet trouvé que certains films hydrosolubles à base d'alcool polyvinylique et contenant au moins 30 % en mole d'alcool polyvinylique permettaient de protéger la composition détergente en poudre avant son utilisation et augmentaient les performances de celle-ci.

La présente invention concerne donc un détergent en poudre pour la vaisselle en sachet-dose soluble dans l'eau qui comprend :

25 1) un sachet en film hydrosoluble à base d'alcool polyvinylique contenant au moins 30 % en mole d'alcool polyvinylique,

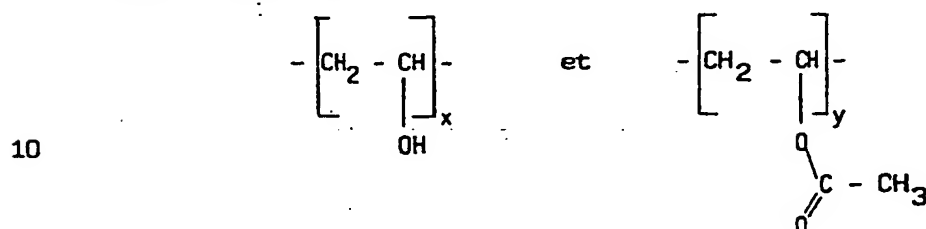
2) une composition détergente en poudre comportant essentiellement:

- 30 a) un métasilicate de métal alcalin partiellement hydraté dont la teneur en eau est comprise entre 10 et 40 % en poids, de préférence entre 15 et 25 % en poids,
- b) un agent tensio-actif détergent non ionique,
- c) un agent chlorant,
- d) éventuellement au moins un agent auxiliaire de détergence.

35 Le film d'alcool polyvinylique mis en oeuvre pour la fabrication des sachets-doses selon l'invention est un film

soluble dans l'eau contenant au moins 30 % en mole d'alcool polyvinylique choisi parmi :

- 05 a) les films hydrosolubles à base d'alcool polyvinylique essentiellement composés d'un polymère d'alcool polyvinylique obtenu à partir de l'hydrolyse partielle de l'acétate de polyvinyle, constitué d'unités de formule :



15 de poids moléculaire compris entre 5 000 et 100 000, de préférence entre 10 000 et 25 000, et dont le taux d'hydrolyse  $\frac{x}{x+y}$  exprimé

en % molaire est compris entre 80 % et 92 %, ce polymère pouvant être partiellement réticulé ou non.

20 Ces films peuvent être obtenus selon les procédés classiques de polymérisation de l'acétate de vinyle, dissolution et saponification partielle, l'acétate de vinyle étant obtenu par action de l'acide acétique sur l'acétylène.

25 A cet effet, on peut se référer à l'ouvrage général intitulé "Polyvinyl alcohol, Properties and Applications" édité par C.A. FINCH, publié par John WILEY and Sons Ltd, Interscience publication 1973.

30 Le taux d'acétate de polyvinyle dans le film est déterminé par le degré de saponification selon des moyens bien connus de l'homme de métier ;

- b) les films hydrosolubles à base d'alcool polyvinylique essentiellement composés d'un copolymère hydrosoluble d'alcool polyvinylique et d'acide acrylique constitué d'unités de formule :



05

de poids moléculaire compris entre 5 000 et 100 000, de préférence entre 10 000 et 25 000, où X = H, Na, K, NH<sub>4</sub> ou une alcanolamine en

10

C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et où le rapport  $\frac{m}{m+n}$  exprimé en % molaire est compris

entre 30 % et 95 %, ce copolymère pouvant être partiellement réticulé ou non.

15

Lorsque X représente une alcanolamine en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, celle-ci peut être avantageusement choisie parmi le groupe constitué par : l'aminométhylpropanol, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'isopropanolamine ou l'aminoéthylpropanediol.

20

Le film utilisé selon l'invention doit être soluble dans l'eau et posséder une épaisseur comprise de préférence entre 10 et 80 µm, de préférence 20 et 60 µm.

25

Le film hydrosoluble à base d'alcool polyvinylique peut également, de manière avantageuse, contenir de 1 à 20 % en poids d'un agent hydrotrope sulfoné choisi parmi les toluène-, cumène-, ou xylène-sulfonates de sodium, potassium, d'ammonium ou d'une alcanolamine.

30

Eventuellement, ce film peut contenir des adjuvants hydrosolubles notamment des plastifiants, en particulier des polyols, tels que le glycérol ou un polyéthylène glycol de poids moléculaire compris entre 100 et 500. Ces adjuvants hydrosolubles sont ajoutés de manière traditionnelle au cours de la fabrication du film. Ils améliorent la solubilité du film dans l'eau.

On indiquera ci-après le test utilisé pour déterminer la solubilité des films à base d'alcool polyvinylique. Ce test consiste à mesurer le temps nécessaire à une bille métallique de poids connu (1,5 g) pour traverser un film hydrosoluble tendu au contact

35

de l'eau. Selon ce test, on introduit la bille dans un b cher ayant un diamètre de 38 mm et on ferme celui-ci à l'aide d'un échantillon de film dont on veut déterminer la solubilité, en maintenant le film tendu (sans étirements)   l'aide d'un élastique.

05 On retourne ensuite le b cher et on amène la bille au contact de l'échantillon de film à tester, et on met ce dernier au contact de l'eau contenue dans un récipient, dont on connaît la température, en affleurant la surface de celle-ci. On mesure alors le temps nécessaire pour que la bille tombe au fond du récipient dont la

10 hauteur d'eau est de 10 cm.

Les films hydrosolubles à base d'alcool polyvinylique d'épaisseur d'environ 35  $\mu$ m dont le temps d'ouverture est inférieur à 20 secondes selon le test ci-dessus, dans une eau déionisée   40 C, conviennent aux fins de l'invention.

15 On notera, d'autre part que la vitesse de solubilisation sous faible agitation en eau froide (7 C) de tels films ayant une épaisseur de 35  $\mu$ m est compris entre 20 secondes et 40 secondes.

La composition détergente en poudre, contenue dans le sachet-dose selon l'invention, est une composition détergente

20 classique pour le lavage de la vaisselle, qui contient essentiellement :

- un métasilicate de métal alcalin partiellement hydraté dont la teneur en eau est comprise entre 10 et 30 % en poids, de préférence entre 15 et 25 % en poids,
- 25 - un agent tensio-actif non ionique ;
- un agent chlorant, par exemple les dichloroisocyanurates ou les phosphates trisodiques chlorés ;
- et éventuellement, des agents auxiliaires de détergence.

Comme agents tensio-actifs non ioniques, on peut

30 utiliser tous les agents tensio-actifs non ioniques appropriés pour le lavage de la vaisselle et de préférence les condensats d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène éventuellement bloqués par des radicaux, par exemple des radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> auxquels on peut ajouter des alcools gras éthoxylés en faibles

35 quantités. Ces condensats ou polymères séquencés peuvent être par

exemple, du type PLURONIC L 61 ou L 62 ou SYNPERONIC LFRA 43 (commercialisés respectivement par BASF et ICI).

05 La composition détergente en poudre de l'invention contient également de 2 à 20 % en poids, de préférence de 3 à 10 % d'un métasilicate de métal alcalin partiellement hydraté. De préférence, on utilisera un métasilicate de métal alcalin sous forme de granulés.

10 Dans un aspect avantageux, le métasilicate de métal alcalin utilisé est du métasilicate de sodium ou de potassium. L'utilisation d'un métasilicate de métal alcalin, partiellement hydraté permet d'améliorer la performance de la composition détergente, notamment par sa capacité d'hydrolyser les triglycérides provenant par exemple d'huiles végétales ou de graisses animales.

15 Le taux d'hydratation du métasilicate de métal alcalin doit être contrôlé avec précision : en effet, si l'hydratation est insuffisante, la solubilité du film d'alcool polyvinylique constituant le sachet-dose contenant la composition détergente en poudre sera diminuée. Au contraire, dans le cas d'une hydratation  
20 excessive, le film d'alcool polyvinylique subira une détérioration précoce.

On a maintenant trouvé que l'utilisation d'un métasilicate de métal alcalin partiellement hydraté dont la teneur en eau est comprise entre 10 et 40 % en poids, de préférence entre  
25 15 et 25 % en poids, permet d'améliorer la qualité de la composition détergente sans entraîner les inconvénients ci-dessus.

A titre d'exemple de métasilicate de métal alcalin utilisable, on peut citer le métasilicate de sodium du type SIMET GA 5 commercialisé par Rhône Poulenc Chimie.

30 Dans les compositions selon l'invention, on utilise avantageusement un métasilicate de sodium en combinaison avec du tripolyphosphate de sodium et éventuellement avec du carbonate de soude.

Parmi les agents auxiliaires de détergence qui peuvent  
35 être utilisés dans la composition détergente selon l'invention, on

peut citer les enzymes, telles que les protéases alcalines et les amylases, les parfums et les charges, des agents de contrôle de mousse, tels que les cires microcristallines, les silicones (sous forme d'huile ou de dispersions aqueuses ou supportées sur un  
05 adsorbant tel que la silice), les savons, des composés terpéniques appartenant à la classe des mono- ou sesqui-terpènes ou des hydrocarbures ou alcools terpéniques. Des exemples de ces composés sont les terpinènes, limonènes, terpinolènes et pinènes.

Parmi les agents auxiliaires de détergence, on trouve  
10 également les agents séquestrants de métaux divalents couramment dénommés builders en langue anglaise, en particulier les phosphates, les polyphosphonates, les polymères séquestrants de type polycarboxylés, par exemple les polyacrylates, les oligomères polycarboxylés, tels que les citrates, les gluconates, les  
15 copolymères séquestrants, les inhibiteurs de prise en masse et les agents hydrotropes.

Les sachets-doses selon l'invention sont obtenus par des procédés classiques de thermoformage.

Par exemple, un premier film est tout d'abord appliqué  
20 par thermoformage sur les parois des alvéoles ayant des dimensions appropriées correspondant aux dimensions du sachet-dose souhaité, les alvéoles sont ensuite remplies de la composition détergente et un second film est déposé sur les alvéoles puis collé par imprégnation en utilisant un effet combiné de l'humidification du  
25 film et une augmentation de la température.

L'invention va être maintenant décrite plus en détail par les exemples non limitatifs ci-après.

#### Exemples 1 et 2 :

30 On a préparé les compositions ci-après par mélange à sec des ingrédients et pulvérisation du système tensio-actif :

TABLEAU I

	:	:	:	:
	: Composition	: exemple 1	: exemple 2	:
05	:-----	:-----	:-----	:
	:	:	:	:
	: Tripolyphosphate de sodium	: 40 %	: 25,0 %	:
	: Carbonate de soude dense	: 5 %	: 20,0 %	:
	: Dichloroisocyanurate de sodium	: 2 %	: 0,5 %	:
10	: PLURONIC L 62	: 1 %	: -	:
	: SYNPERONIC LFRA 43	: -	: 2,0 %	:
	: Métasilicate <sup>-</sup> de sodium partielle-	: 52 %	: 52,5 %	:
	: ment hydraté (SIMET GA 5 de	:	:	:
	: Rhône Poulenc Chimie)	:	:	:

15

On a incorporé ces compositions dans des films en alcool polyvinylique contenant respectivement 9 et 9,6 % en mole d'acétate de polyvinyle selon le mode opératoire décrit précédemment pour former des sachets-dose ayant les dimensions

20

ci-après : 3,8 x 3,8 x 1,5 cm et contenant 22 g de la composition détergente.

25

Ces sachets-doses ont été utilisés en machine à laver la vaisselle de type BOSCH S 510 en utilisant le programme de lavage à 50°C, et on n'a pas trouvé de résidus collants ni sur les articles de vaisselle lavés, ni dans le filtre du lave-vaisselle.

30

Par contre, des sachets-doses contenant les mêmes compositions mais constitués de films en alcool polyvinylique ayant une teneur en acétate de polyvinyle inférieure à 8 % en mole ont donné dans les mêmes conditions des dépôts collants et insolubles dans le filtre du lave-vaisselle.

### Exemple 3 :

35

On a utilisé les mêmes compositions 1-2 que décrites précédemment, mais on a incorporé ces compositions dans un film de copolymère d'alcool polyvinylique et d'acrylate de sodium dont le

pourcentage molaire d'unités d'alcool polyvinylique est d'environ 30 %, le poids moléculaire d'environ 20 000 et l'épaisseur de 35  $\mu$ m, on a ainsi formé des sachets-doses de dimensions 9 x 3,8 x 2,5 cm, contenant environ 65 g de détergent. Ces compositions ont  
05 été soumises aux mêmes tests en machine à laver la vaisselle que dans les exemples 1 et 2 ci-dessus.

Sur 26 tests effectués dans ces conditions avec les compositions 1 à 3, on a retrouvé des résultats identiques à ceux obtenus avec les films d'alcool polyvinyliques contenant plus de  
10 8 % en mole d'acétate de polyvinyle, à savoir aucun résidu collant de film ne subsiste sur la vaisselle ou le filtre du lave-vaisselle.

Il s'ensuit que ce type de copolymère convient donc bien aux fins de l'invention.

15

#### Exemple 4 :

On a comparé en test de vieillissement à la température ambiante (21+/-3°) et taux d'humidité d'environ 70 % le comportement de sachets-doses préparés dans des films en alcool polyvinylique ayant un taux d'hydrolyse de 90 % (selon le mode opératoire  
20 décrit précédemment) et contenant les formules 4 et 5 (tableau II), par rapport à la formule de l'exemple 2.

Ces 3 formules sont en tous points identiques, à la seule exception près du taux d'hydratation du métasilicate alcalin utilisé comme agent alcalinisant dans les compositions détergentes.  
25

Dans la formule de référence n°2, qui correspond à la composition de l'exemple 2, ce métasilicate est un métasilicate de sodium partiellement hydraté, avec un taux d'hydratation de 20 % environ, commercialement disponible sous la marque SIMET GA5 de la  
30 Société RHONE POULENC CHIMIE.

Dans les formules 4 et 5, cette qualité est remplacée respectivement par un métasilicate de sodium pratiquement anhydre : SIMET AG de RHONE POULENC CHIMIE et un métasilicate de sodium tétrahydraté : SIMET 5 H2O de RHONE POULENC CHIMIE.

35

TABLEAU II

	:	:	:	:
	: Composition	: exemple 2	: formule 4	: formule 5
05	:-----	:-----	:-----	:-----
	: Tripolyphosphate de sodium	: 25,0 %	: 25,0 %	: 25,0 %
	: Carbonate de soude dense	: 20,0 %	: 20,0 %	: 20,0 %
	: Dichloroisocyanurate de	: 0,5 %	: 0,5 %	: 0,5 %
	: sodium	:	:	:
10	: SYNPERONIC LFRA 43	: 2,0 %	: 2,0 %	: 2,0 %
	: Métasilicate de sodium	: -	: 52,5 %	: -
	: anhydre	:	:	:
	: Métasilicate de sodium 5H <sub>2</sub> O	: -	: -	: 52,5 %
	: Métasilicate de sodium par-	: 52,5 %	: -	: -
15	: tiellement hydraté	:	:	:
	: (Simet GA 5)	:	:	:

Après 30 jours de stockage dans les conditions ci-dessus  
décrites, on constate le comportement suivant des sachets-doses :

TABLEAU III

	:	: Taux d'hydra-	: Aspect	: Solubilité
25	: Type de silicate	: tation	: du film	: film
	:-----	:-----	:-----	:-----
	: Métasilicate GA5	: 20 %	: bon	: bonne
	: (exemple 2)	:	:	:
	: Métasilicate anhydre	: 0 %	: très cassant	: insoluble
30	: (formule 4)	:	:	: à 60°C
	: Métasilicate 5 H <sub>2</sub> O	: 40 %	: nombr. piqûres:	:
	: (formule 5)	:	: doses gonflées:	: bonne
	:	:	: et déchirées :	:

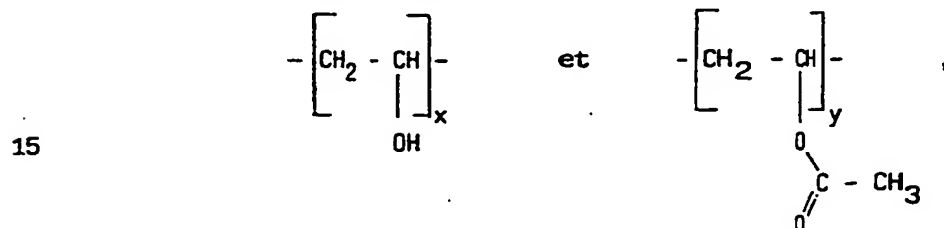
On constate donc que seule la qualité de silicate de sodium partiellement hydratée apporte une stabilité satisfaisante au stockage, notamment en conditions humides, des compositions selon l'invention.

REVENDECATIONS

1. Détergent pour le lavage de la vaisselle en sachet-dose soluble dans l'eau, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 05 1) un sachet en film hydrosoluble à 20°C à base d'alcool polyvinylique contenant au moins 30 % en mole d'alcool polyvinylique choisi parmi :

a) les films hydrosolubles à base d'alcool polyvinylique essentiellement composés d'un polymère d'alcool polyvinylique obtenu à partir de l'hydrolyse partielle de l'acétate de polyvinyle, constitué d'unités de formule :

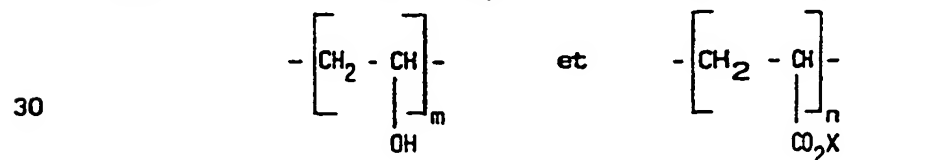


de poids moléculaire compris entre 5 000 et 100 000, de préférence

20 entre 10 000 et 25 000, et dont le taux d'hydrolyse  $\frac{x}{x+y}$  exprimé

en % molaire est compris entre 80 % et 92 %, ce polymère pouvant être partiellement réticulé ou non ;

25 b) les films hydrosolubles à base d'alcool polyvinylique essentiellement composés d'un copolymère hydrosoluble d'alcool polyvinylique et d'acide acrylique constitué d'unités de formule :



de poids moléculaire compris entre 5 000 et 100 000, de préférence entre 10 000 et 25 000, où X = H, Na, K, NH<sub>4</sub> ou une alcanolamine en

$C_1-C_6$  et où le rapport  $\frac{m}{m+n}$  exprimé en % molaire est compris

entre 30 % et 95 %, ce copolymère pouvant être partiellement réticulé ou non ;

2) une composition détergente en poudre comportant essentiellement:

a) un métasilicate de métal alcalin partiellement hydraté dont la teneur en eau est comprise entre 10 et 40 % en poids, de préférence entre 15 et 25 % en poids,

b) un agent tensio-actif détergent non ionique,

c) un agent chlorant

d) éventuellement au moins un agent auxiliaire de détergence.

2. Détergent pour le lavage de la vaisselle en sachet-dose soluble dans l'eau, selon la revendication 1, caractérisé en ce que le film d'alcool polyvinylique a une épaisseur d'environ 10 à 80  $\mu\text{m}$ , de préférence de 20 à 60  $\mu\text{m}$ .

3. Détergent pour le lavage de la vaisselle en sachet-dose soluble dans l'eau, selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'agent chlorant est un dichloroisocyanurate ou un phosphate trisodique chloré.

4. Détergent pour le lavage de la vaisselle en sachet-dose soluble dans l'eau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la composition détergente en poudre contient 2 à 20 % en poids, de préférence 3 à 10 % d'un métasilicate de sodium partiellement hydraté.

5. Détergent pour le lavage de la vaisselle en sachet-dose soluble dans l'eau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le métasilicate de sodium partiellement hydraté dont la teneur en eau est comprise entre 10 et 40 % en poids, de préférence entre 15 et 25 % en poids, est utilisé en combinaison avec du tripolyphosphate de sodium éventuellement en présence de carbonate de soude.

6. Détergent pour le lavage de la vaisselle en sachet-dose soluble dans l'eau, selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le film hydrosoluble à base d'alcool

polyvinylique contient en outre au moins un adjuvant hydrosoluble, notamment un plastifiant.

05 7. Détergent pour le lavage de la vaisselle en sachet-dose soluble dans l'eau, selon la revendication 6, caractérisé en ce que le plastifiant hydrosoluble est un polyol, notamment le glycérol ou un polyéthylène glycol de poids moléculaire compris entre 100 et 500.

10 8. Détergent pour le lavage de la vaisselle en sachet-dose soluble dans l'eau, selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le film hydrosoluble comprenant au moins 30 % en mole d'alcool polyvinylique, comprend également de 1 à 20 % en poids d'un agent hydrotrope sulfoné choisi parmi les toluène-, cumène- ou xylène-sulfonates de sodium, potassium, d'ammonium ou d'une alcanolamine.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2666349

N° d'enregistrement  
national

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FR 9010729  
FA 446776

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	US-A-3 634 260 (J.H. PICKIN) * En entier *	1-7
Y	US-A-3 413 229 (Th.S. BIANCO) * En entier *	1-7
Y	GB-A- 944 053 (PROCTER & GAMBLE) * En entier *	1-7
A	US-A-4 156 047 (R.D. WYSONG) * En entier *	1
A	GB-A-2 090 603 (COLGATE-PALMOLIVE) * En entier *	1
E	EP-A-0 407 301 (N.C. LE NIGEN) * En entier *	1,8
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (let. CL5)
		C 11 D
Date d'achèvement de la recherche 21-05-1991		Examinateur GOLLER P.
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-technique P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt ou qui s'est publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 1503 (03.01.91) (P0413)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**